

## 明 細 書

### 表面処理方法および表面処理装置

#### 技術分野

本発明は、平坦化すべき電子デバイス用材料ないし電子デバイス用基材の損傷を抑制しつつ、該材料ないし基材表面の好適な平坦化を可能とした表面処理装置および表面処理方法に関する。

#### 背景技術

本発明は半導体ないし半導体デバイス、液晶デバイス等の電子デバイス材料の製造に一般的に広く適用可能であるが、ここでは説明の便宜のために、半導体デバイスの背景技術を例にとって説明する。

シリコンを始めとする半導体ないし電子デバイス材料用基材には、酸化膜を始めとする絶縁膜の形成、CVD等による成膜、エッチング等の種々の処理が施される。

近年の半導体デバイスの高性能化は、トランジスタを始めとする該デバイスの微細化技術の上に発展してきたといっても過言ではない。現在も更なる高性能化を目指して半導体デバイスの微細化技術の改善がなされている。近年の半導体デバイスの微細化、および高性能化の要請に伴い、基材または種々の処理加工物（例えば、基材上ないしは基材内における層間絶縁膜や埋込み型の金属配線の形成物）の平坦化技術の重要性が増大して来た。

これは、例えば半導体デバイスを多層で形成するに際しては、基材ないしは中間処理加工物の表面に凹凸があると、その上に更に他の層または配線等を形成することが困難となるからである。

形成されるべき表面の平坦化が容易な点から、半導体デバイス製造における基材または種々の処理加工物の表面平坦化のためには、従来より、いわゆるCMP (Chemical Mechanical Polishing) プロセスが主に使用されて来た。

半導体用の基材 (ウエハ) の大口径化、パターンの微細化、多層配線化などの飛躍的な発展に伴い、このCMP プロセスは、最近のVLSI 製造プロセスに事実上不可欠な技術となっている。

このCMP プロセスに用いるべきCMP 装置においては、回転する円盤上の研磨布 (パッド) に、ウエハを回転させつつ該ウエハ表面を押しつけつつ、該パッド上にスラリー (研磨材を含む流体) を滴下等により供給して該ウエハ表面の研磨を行っている。CMP に使用すべき研磨材は研磨すべき対象によっても異なるが、例えばシリコンや酸化膜を研磨する際には、研磨材としてシリカ、ジルコニア ( $ZrO_2$ ) 等が使用され、配線に使用する金属を研磨する際には、研磨材としてアルミナ、二酸化マンガン等が使用されることが多い。

しかしながら、上記したCMP プロセスによる研磨に際しては、機械的・化学的に研磨を行うために、研磨剤とウエハ等の表面との相互作用によって、ウエハ表面への「引っ掻き傷」等の損傷発生から逃れることが困難であった。

#### 発明の開示

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を解消した表面処理方法および表面処理装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、電子デバイス用材料ないし電子デバイス用基材の損傷を抑制しつつ、該材料ないし基材表面の好適な平坦化を可能とした表面処理方法および表面処理装置を提供することにある

。本発明者は鋭意研究の結果、従来におけるように機械的・化学的作用の組合せのみに基づいて電子デバイス用材料ないし電子デバイス用基材の研磨を行うのではなく、プラズマ（ないしは、プラズマに基づくラジカル、正および負イオンから選ばれた1種以上）と液体との組合せに基づいて（いわばウェットな状態で）、化学－化学、または化学－電気的作用の組合せにより電子デバイス用材料ないし電子デバイス用基材の研磨を行うことが、上記目的の達成のために極めて効果的なことを見出した。

本発明の表面処理方法は上記知見に基づくものであり、より詳しくは、電子デバイス用材料の表面に液体を供給しつつ、該材料の表面にプラズマ成分の少なくとも一部を照射して、前記材料表面を平坦化することを特徴とするものである。

本発明によれば、更に、処理すべき電子デバイス用材料を所定の位置に配置するための処理チャンバと；該処理チャンバ内で電子デバイス用材料を駆動するための材料保持手段（この保持手段は、基板を加熱する為のヒータと基板を保持手段に密着させる為の静電チャック等を内蔵することができる）と；前記電子デバイス用材料の表面に液体を供給するための液体供給手段と；前記電子デバイス用材料の表面をプラズマ処理するためのプラズマ処理手段とを少なくとも含み；電子デバイス用材料の表面に前記液体を供給しつつ、該材料の表面をプラズマ照射可能としたことを特徴とする表面処理装置が提供される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の表面処理装置の一態様を示す模式斜視図である。

図 2 は、従来の CMP 装置の一態様を示す部分模式斜視図である。

図 3 は、従来の CMP 装置の一態様を示す模式斜視図である。

図 4 は、本発明の表面処理装置の他の態様を示す模式斜視図である。

図 5 は、本発明の表面処理装置の効果を説明するための模式断面図である。

図 6 は、本発明の表面処理装置の他の態様を示す模式断面図である。

図 7 は、本発明により得ることができる高速酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) エッチング特性の一例を示すグラフである。

図 8 は、本発明により得ることができる推定エッチング・メカニズムの一例を説明するためのグラフ等である。

図 9 は、本発明により得ることができる異方性エッチング結果の一例を示す写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、必要に応じて図面を参照しつつ本発明を更に具体的に説明する。以下の記載において量比を表す「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準とする。

##### (表面処理方法)

本発明の表面処理方法においては、電子デバイス用材料の表面に液体を供給しつつ、該材料の表面にプラズマを照射して、前記材料表面を平坦化する。この「電子デバイス用材料」は、後述する電子デバイス用基材自体であってもよく、または該基材に対して種々の処理を行った結果により得られる加工物（例えば、電子デバイス用基材上ないしは該基材内における層間絶縁膜やゲート絶縁膜および

埋込み型の金属配線（ダマシン等）を行った中間加工物）であつてもよい。

#### （電子デバイス用基材）

本発明において使用可能な上記の電子デバイス用基材は特に制限されず、公知の電子デバイス用基材の1種または2種以上の組合せから適宜選択して使用することが可能である。このような電子デバイス用基材の例としては、例えば、半導体材料、液晶デバイス材料等が挙げられる。半導体材料の例としては、例えば、単結晶シリコンを主成分とする材料、GaAsを主成分とする材料、半導体基材上に金属を成膜した材料等が挙げられる。

#### （液体）

電子デバイス用材料の表面に供給すべき液体は、本発明において使用すべきプラズマ（ないしは、プラズマに基づくラジカルまたは正イオンもしくは負イオン）との組合せに基づいて有利な作用（例えば、研磨の促進、材料表面の損傷の低減）を与える液体である限り特に制限されない。本発明において好適に使用可能な液体の例を以下に挙げる。この「液体」は、単一の物質であつてもよく、また混合物（例えば、溶液）であつてもよい。

##### （1）アルカリ性液体

例えば、有機アルカリ性液体、 $\text{NH}_4$ ， $\text{KOH}$

##### （2）酸性液体

$\text{HCl}$ ， $\text{HF}$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

##### （3）中性液体

$\text{H}_2\text{O}$

#### （プラズマ）

電子デバイス用材料の表面に供給すべきプラズマは、本発明にお

いて使用すべき上記した液体との組合せに基づいて有利な作用（例えば、研磨の促進、材料表面の損傷の低減）を与えるプラズマである限り特に制限されない。本発明において好適に使用可能なプラズマの例を以下に挙げる。

#### （１）プラズマ発生原理

特に制限されない。すなわち、例えば、平行平板型プラズマ、誘導結合型（ICP）プラズマ、マイクロ波給電型プラズマのいずれも使用可能である。

#### （２）プラズマ発生時の圧力

特に制限されない。すなわち、減圧プラズマ、ないしは大気圧プラズマのいずれであってもよい。表面処理に利用可能なプラズマ種の濃度が高い点からは、非平衡の大気圧プラズマを使用することが好ましいが、大気圧以上の圧力であってもかまわない。

#### （３）供給すべきプラズマ成分

上記プラズマは、プラズマ自体（すなわち、プラズマを構成する全成分）であってもよく、また必要に応じて、プラズマに基づくラジカルまたは正イオンもしくは負イオンを選択的に、ないしはこれらの間の構成比を適宜変更して、電子デバイス用材料の表面に供給してもよい。

#### （希ガス）

本発明において使用可能な希ガスは特に制限されず、電子デバイス製造に使用可能な公知の希ガスの１種または２種以上の組合せから適宜選択して使用することが可能である。このような処理ガスの例としては、例えば、クリプトン（Kr）、キセノン（Xe）、ヘリウム（He）、又はアルゴン（Ar）を挙げることができる。

#### （エッチングガス）

本発明において、好適な平坦化の点からは、プラズマを発生させ

る際に、エッチングガスを使用することが好ましい。この際に使用可能なエッチングガスは特に制限されず、電子デバイス製造に使用可能な公知のエッチングガス（例えば、フッ素含有ガス）の1種または2種以上の組合せから適宜選択して使用することが可能である。このような処理ガスの例としては、例えば、以下のものが挙げられる。 $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{C}_5\text{F}_7$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{NF}_3$

（処理条件）

本発明の表面処理においては、得られる平坦化の点からは、下記の条件が好適に使用できる。

- （1）希ガス（例えば、 $\text{He}$ ）： $\text{He}$ およそ $16\text{ L/min}$ 以上
- （2） $\text{NF}_3$ ： $\sim 30\text{ sccm}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 微量、 $\text{C}_4\text{F}_8$ およそ $2\text{ sccm}$
- （3）温度： $-50^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $10^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$
- （4）圧力： $10\text{ mtorr} \sim 1520\text{ torr}$ 、好ましくは略 $760\text{ torr}$
- （5）マイクロ波： $200 \sim 1000\text{ W}$

（好適なプラズマ）

本発明において好適に使用可能なプラズマの特性は、以下の通りである。

- （1）電子温度： $0.5 \sim 5\text{ eV}$
- （2）密度： $10^{11} \sim 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$

（平面アンテナ部材）

本発明の表面処理方法においては、複数のスロットを有する平面アンテナ部材を介してマイクロ波を照射することにより電子温度が

低くかつ高密度なプラズマを形成する。本発明においては、このような優れた特性を有するプラズマを用いて平坦化を行うため、プラズマダメージが小さく、かつ低温で反応性の高いプロセスが可能となる。本発明においては、更に、（従来のプラズマを用いた場合に比べ）平面アンテナ部材を介してマイクロ波を照射することにより、高い圧力（例えば大気圧）下でも所望の平坦化が容易であるという利点を得られる。

#### （表面処理装置の一態様）

以下、本発明の表面処理装置の好適な一態様について説明する。図 1 は、この態様の表面処理装置を示す模式斜視図である。比較のために、図 2 および図 3 に、従来の CMP 装置の模式斜視図を示す。

図 1 を参照して、図示しない処理チャンバ内に、電子デバイス用材料を駆動（回転）するための材料保持手段 2 と、該電子デバイス用材料 1 の表面に液体を供給するための液体供給手段（図示せず）が配置される。電子デバイス用材料 1 の表面にプラズマ成分の少なくとも一部を照射するためのプラズマ処理手段 3 が、処理チャンバ内の電子デバイス用材料 1 の表面と対向する位置に配置される。

この態様においては、上記構成により、電子デバイス用材料 1 の表面に前記液体供給手段から液体を供給しつつ、該材料 1 の表面を、プラズマ処理手段 3 に基づくプラズマ成分の少なくとも一部で照射して、材料 1 の表面の損傷を抑制しつつ、材料 1 の表面平坦化を行う。

#### （バイアスの利用）

図 1 に示す構成においては、材料保持手段 2 に接続されたバイアス印加手段 4 a および 4 b により、材料保持手段 2 に保持された材料 1 に対して、所望の直流および／又は交流バイアスが印加可能と



されている。このように材料 1 にバイアスを印加することにより、プラズマに由来する正または負イオンのイオンエネルギーを利用する材料 1 表面の平坦化が容易となる。

#### （従来の CMP 装置）

これに対して、図 2 および図 3 に示す従来の CMP 装置においては、ノズル（図示せず）からウェハ 20 の表面に供給される薬剤スラリー（図示せず）中に含まれる硬い研磨材（例えば、シリカ  $\text{SiO}_2$  粒子）と、ウェハ 20 との機械的な接触により、ウェハ 20 表面に損傷が発生し易かった。

#### （他の態様 1）

図 4 に本発明の表面処理装置の他の態様の一例を示す。この態様においては、材料保持手段 2 に「羽根」状の部材が複数装着されている以外は、図 1 に示す態様と同様である。図 4 の態様によれば、例えばエッチングガスを使用した場合等において、「竜巻」状の気体の流れ（すなわち、反応済みガスが基材処理領域から、外側部へすみやかに排気される様な気体の流れ）が電子デバイス材料 1 上に生じて、該ガスの流れを、よりスムーズにすることができ、したがって、電子デバイス材料 1 に対する平坦化効果をも、より均一にすることが容易となる。

#### （平坦化効果）

本発明によれば、図 5（a）に示すような埋込型の銅配線 10 を  $\text{SiO}_2$  材料内に形成する際の、 $\text{SiO}_2$  材料表面からの出っ張り部分 11 を好適に（他の部分に実質的に損傷無く）平坦化することが可能となる。

更には、図 5（b）に示すような  $\text{SiO}_2$  材料表面自体の凹凸も、好適に平坦化することが容易となる。

#### （他の態様 2）

図6に本発明の表面処理装置の他の態様のもう一つの例を示す。この態様においては、エッチングガスとして $\text{NF}_3$ 、液体として $\text{H}_2\text{O}$ を用いている。 $\text{H}_2\text{O}$ は $\text{He}$ ガスのバブリングに依って得られている。これはバブリング手段に限らず、気化器であってもよいが、液体の直接注入でもかまわない。基材上には酸化膜( $\text{SiO}_2$ )が成膜されておりその酸化膜が効率良くエッチングされる態様となっている。

#### (エッチング効果)

上記の態様に依って、高速の酸化膜( $\text{SiO}_2$ )エッチング特性が得られている。(図7)

同時に有機材料であるレジストおよび $\text{Si}$ 基材に対する良好な選択比が確認されている。

#### (エッチングメカニズム)

上記の高速エッチング特性は、導入された $\text{NF}_3$ ガスと $\text{H}_2\text{O}$ が被処理材表面上で反応を生じて $\text{HF}$ が発生しエッチングが促進されている。(図8)

尚、処理ガスに少量の $\text{CF}_x$ 系のガス、例えば $\text{C}_4\text{F}_8$ ガスを添加した場合、エッチングの異方性も確認されている。(図9)

#### (その他の適用)

上記の態様に於いては、 $\text{SiO}_2$ 膜に限らず、より誘導率の高い $\text{Zr}$ や $\text{Hf}$ を含む酸化物のエッチングおよび平坦化についても有効に適用可能である。

### 産業上の利用可能性

上述したように本発明によれば、電子デバイス用材料ないし電子デバイス用基材の損傷を抑制しつつ、該材料ないし基材表面の好適な平坦化が可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 電子デバイス用材料の表面に液体を供給しつつ、該材料の表面にプラズマ成分の少なくとも一部を照射して、前記材料表面を平坦化することを特徴とする電子デバイス用材料表面の処理方法。

2. 前記電子デバイス用材料が、電子デバイス用基材である請求項1に記載の電子デバイス用材料の表面処理方法。

3. プラズマに基づくラジカルまたは正イオンもしくは負イオンを選択的に電子デバイス用材料の表面に供給する請求項1または2に記載の電子デバイス用材料の表面処理方法。

4. 上記液体が $H_2$ 、 $O$ である請求項1に記載の表面処理方法。

5. 上記ラジカルが高速中性ラジカルである請求項3に記載の表面処理方法。

6. 処理すべき電子デバイス用材料を所定の位置に配置するための処理チャンバと、

該処理チャンバ内で電子デバイス用材料を保持するための材料保持手段と、

前記電子デバイス用材料の表面に液体を供給するための液体供給手段と、

前記電子デバイス用材料の表面をプラズマ処理するためのプラズマ処理手段とを少なくとも含み；

電子デバイス用材料の表面に前記液体を供給しつつ、該材料の表面をプラズマ照射可能としたことを特徴とする表面処理装置。

7. 前記プラズマ処理手段からのプラズマ成分から、ラジカル、正イオン、および負イオンの少なくとも1種類を選択的に電子デバイス用材料の表面に照射するための粒子選別手段を有する請求項6に記載の表面処理装置。

## 要 約 書

電子デバイス用材料の表面に液体を供給しつつ、該材料の表面にプラズマ成分の少なくとも一部を照射して、前記材料表面を平坦化する。電子デバイス用材料ないし電子デバイス用基材の損傷を抑制しつつ、該材料ないし基材表面の好適な平坦化を可能とした表面処理方法および表面処理装置が提供される。

Fig.1

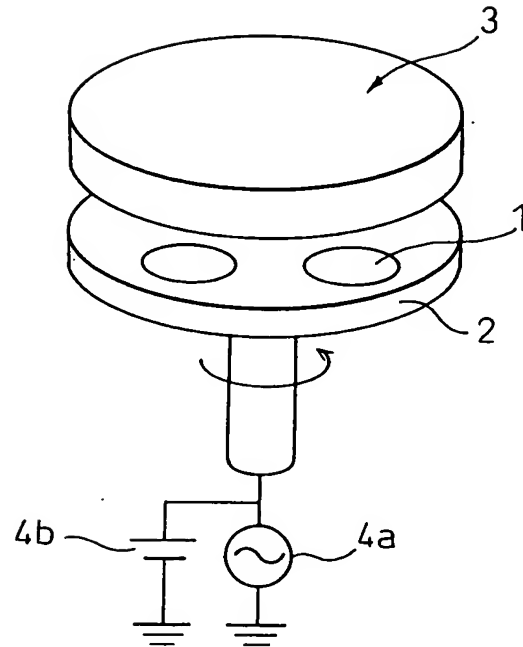


Fig.2

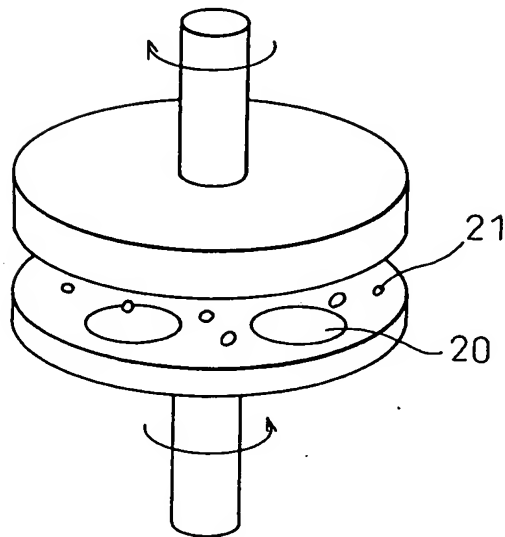


Fig.3

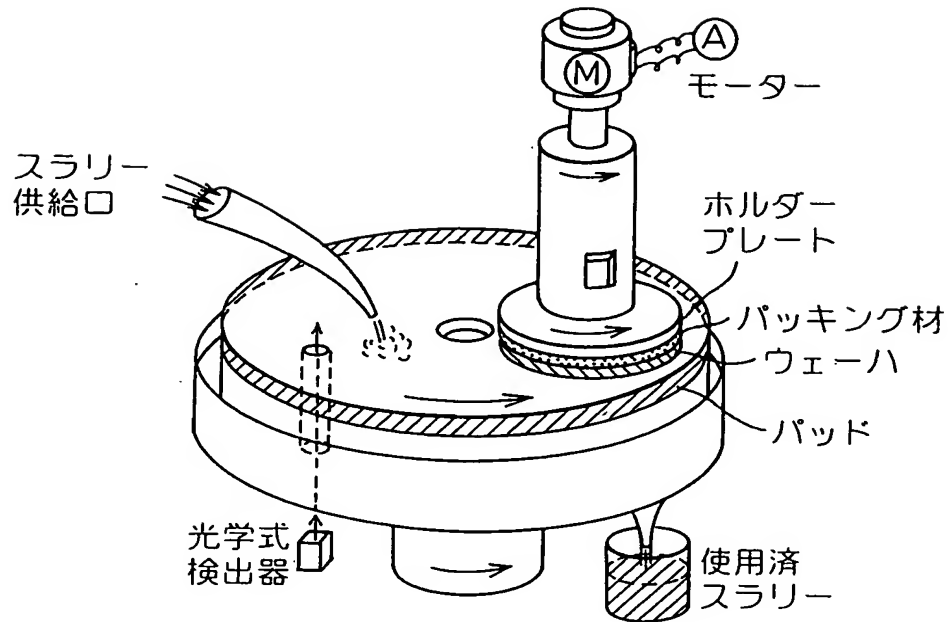


Fig.4

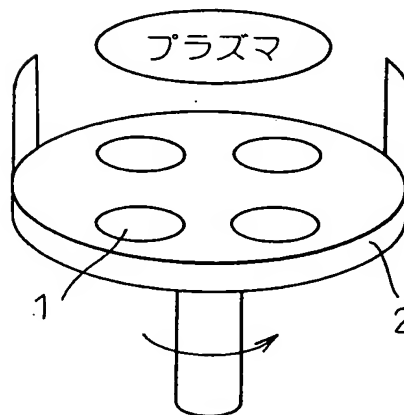


Fig.5

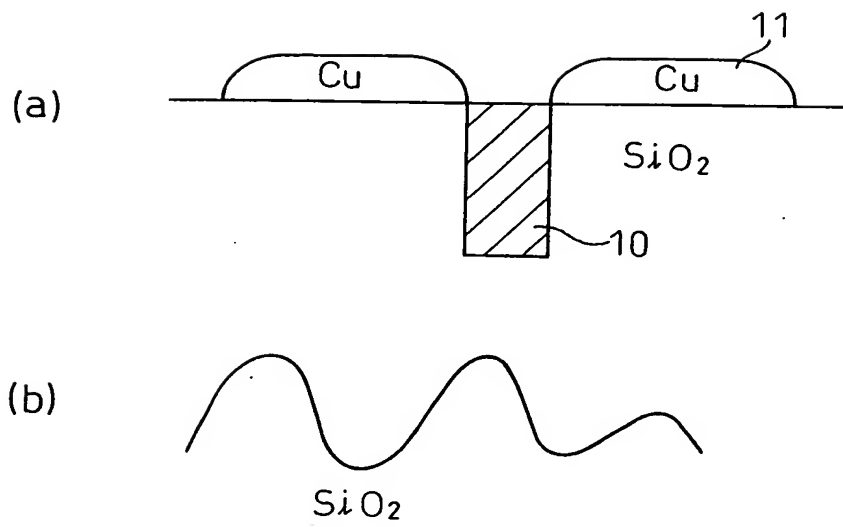
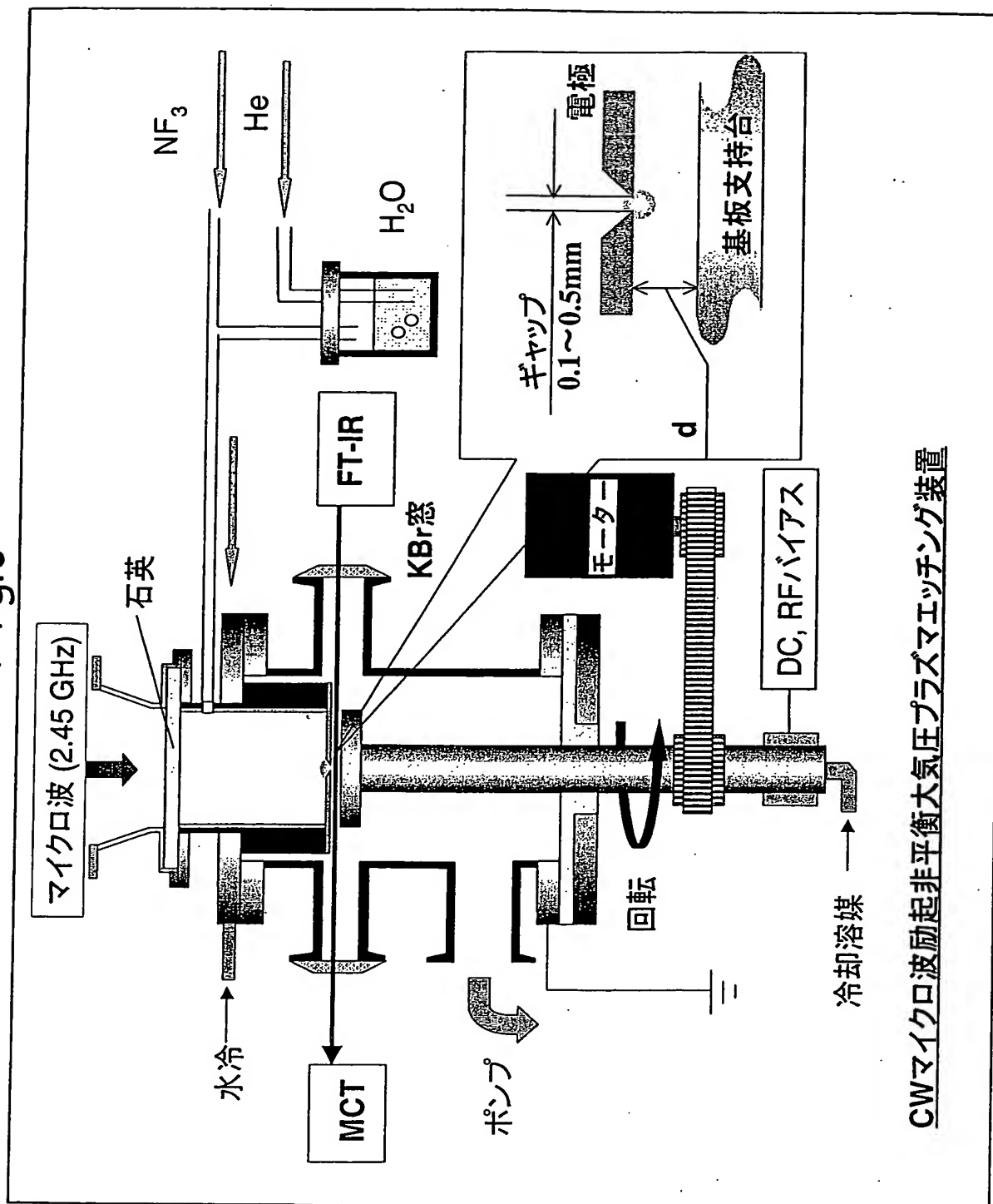


Fig.6



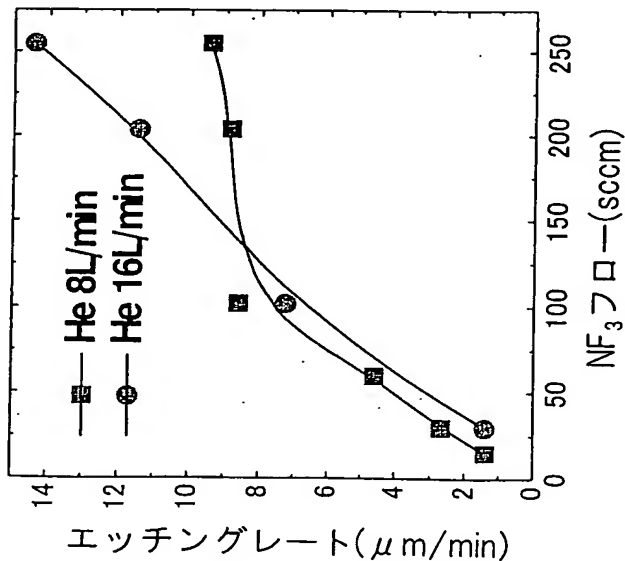
CWマイクロ波励起非平衡大気圧プラズママッチング装置



Fig.7

# SiO<sub>2</sub>高速エッチング

パワー:500W,圧力:760Torr,H<sub>2</sub>Oバブリング  
基板温度:18°C,ギャップ:0.2mm



H<sub>2</sub>O注入流量はキャリアアガスの  
He流量に依存

●H<sub>2</sub>O注入量

(He8L/min) < (He16L/min)

●He16L/minでは

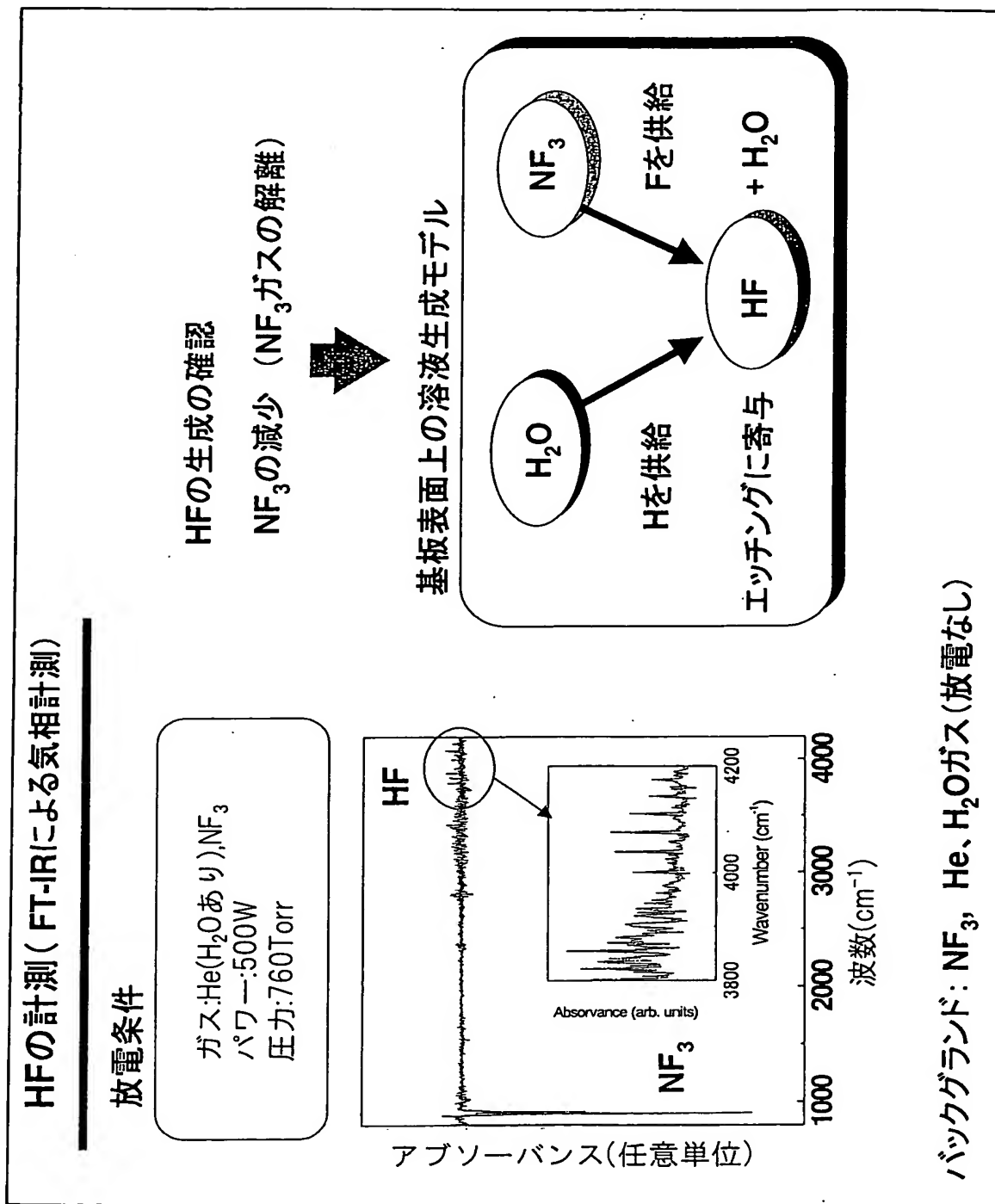
NF<sub>3</sub>流量によりエッチングレートが律速

●He8L/min、NF<sub>3</sub>流量100sccm以上では  
H<sub>2</sub>OからのHの不足によりエッチングレートが  
飽和

エッチングレート  
14 μm/min

H<sub>2</sub>OからのHとNF<sub>3</sub>からのFの供給量のバランス

Fig.8



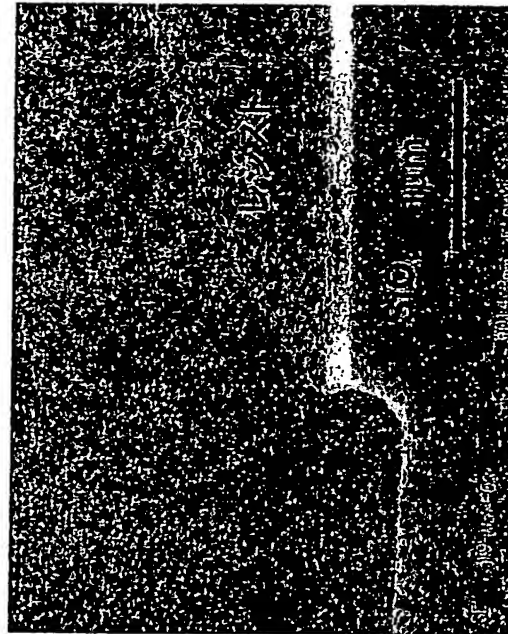
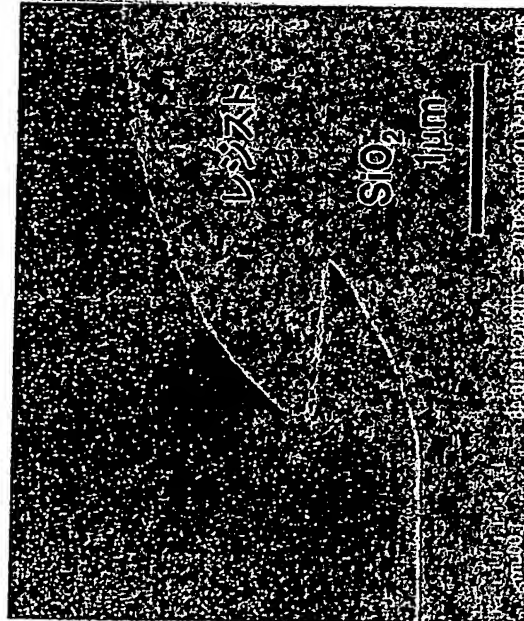
10/550020

Fig.9

レジストマスクによるパターンエッチング

ガス:He(H<sub>2</sub>Oあり),NF<sub>3</sub>  
基板-電極間距離:5mm  
パワー:500W  
圧力:760Torr

ガス:He(H<sub>2</sub>Oあり),NF<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>  
基板-電極間距離:5mm  
パワー:500W  
圧力:760Torr



・レジストとの選択比が非常に高い

・垂直加工